

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-158219

(P 2 0 0 2 - 1 5 8 2 1 9 A)

(43) 公開日 平成14年 5月31日 (2002. 5. 31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H01L 21/31		H01L 21/31	C 4K030
C23C 16/515		C23C 16/515	5F004
H01L 21/3065		H05H 1/42	5F045
H05H 1/42		H01L 21/302	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願2001-248043 (P 2001-248043)
(22) 出願日 平成13年 8月17日 (2001. 8. 17)
(31) 優先権主張番号 特願2000-270281 (P2000-270281)
(32) 優先日 平成12年 9月 6日 (2000. 9. 6)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

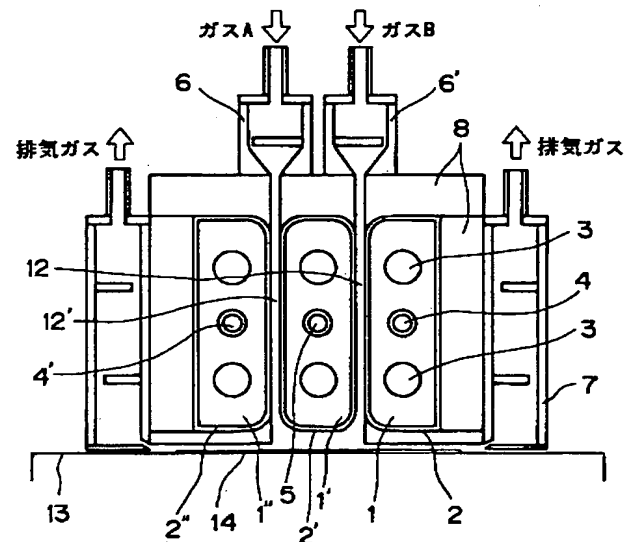
(71) 出願人 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満 2丁目 4番 4号
(72) 発明者 下西 弘二
大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学
工業株式会社内
Fターム (参考) 4K030 AA06 AA13 AA14 AA18 BA40
BA44 CA04 EA03 FA01 JA11
JA14 KA30 LA15
5F004 BA06 BB11 BD01 CA03
5F045 AA08 AB03 AB04 AB06 AB31
AB32 AB33 AC01 AC09 AC12
AE25 AE29 CB05 DP03 DP22
EH08 EH14 EH19

(54) 【発明の名称】 放電プラズマ処理装置及びそれを用いた処理方法

(57) 【要約】

【課題】 大気圧近傍の圧力下で均一なグロー放電プラズマを継続して、安定して発生させ、単一の処理ガスのみならず複数の処理ガスを用いた薄膜形成、エッチング処理、アッシング処理等の工程における複雑な処理にも対応できる放電プラズマ処理装置及びそれを用いた処理方法の提供。

【解決手段】 3枚以上の電極によって2つ以上の放電空間を形成してなり、前記放電空間を形成する電極対向面の少なくとも一方は固体誘電体で被覆されてなり、前記対向電極間に電界を印加することによって大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生するようになされた放電プラズマ処理装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 3枚以上の電極によって2つ以上の放電空間を形成してなり、前記放電空間を形成する対向電極の対向面の少なくとも一方は固体誘電体で被覆されてなり、前記対向電極間に電界を印加することによって大気圧近傍の圧力でグロー放電プラズマを発生するようになされた放電プラズマ処理装置。

【請求項2】 2つ以上の放電空間毎に独立した処理ガス供給機構を備えてなることを特徴とする請求項1に記載の放電プラズマ処理装置。

【請求項3】 2つ以上の放電空間に異種または同種の処理ガスを流し、それぞれの放電空間を独立な条件で放電させ、励起された放電プラズマガスを混合し、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする請求項1又は2に記載の放電プラズマ処理装置。

【請求項4】 電界が、電圧立ち上がり時間が $10\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $10\sim 1000\text{ kV/cm}$ のパルス状の電界であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理装置。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の放電プラズマ処理装置を用いることを特徴とする放電プラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放電プラズマ処理装置に関し、特に、半導体装置等における薄膜形成、エッチング、アッシング等の処理を行うことのできる多段型の放電プラズマ処理装置及びそれを用いた処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、半導体素子の一般的構成としては、基板上に、シリコン膜、ソース電極、ドレイン電極、層間絶縁体、ゲート電極、パシベーション膜（保護膜）等の薄膜が形成されている。ここで、基材としては、ガラス基板又はウェーハ基板等からなり、電極としては、Al、Cu等の金属又は金属化合物等からなり、パシベーション膜及び層間絶縁体としては、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素等からなり、シリコン層としては、a-Si層及びa-SiにP、B、As、Ge等をドーピングした材料等からなっている。

【0003】半導体素子は、これらの上記材料を要求機能に応じて組み合わせ、基材等の洗浄後、その上に電極、絶縁膜、シリコン層等の薄膜を形成し、さらにドーピング、アニール、レジスト処理（例えば、塗布、現像、ベーク、レジスト剥離等）を行い、続いて露光・現像、エッチング等を繰り返す複雑な工程により製造されている。これらの製造工程においては、絶縁膜の形成、保護膜の形成、電極の形成、シリコン膜の形成等の薄膜形成が重要であり、その形成方法として、主にプラ

ズマ処理方法が用いられている。

【0004】薄膜の形成法としては、一般に、低圧プラズマCVD、常圧熱CVD、蒸着、スパッタリングなどがある。また、これまでの常圧プラズマCVDは、ヘリウム雰囲気下など、ガス種が限定されていた。例えば、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平2-48626号公報に、アルゴンとアセトン及び／又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平4-74525号公報に開示されている。

10 【0005】しかし、上記方法はいずれも、ヘリウム又はアセトン等の有機化合物を含有するガス雰囲気中でプラズマを発生させるものであり、ガス雰囲気が限定される。さらに、ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、有機化合物を含有させた場合には、有機化合物自身が被処理体と反応するケースが多く、所望する表面改質処理が出来ないことがある。

20 【0006】さらに、従来の方法では、処理速度が遅く工業的なプロセスには不利であり、また、プラズマ重合膜を形成させる場合など、膜形成速度より膜分解速度の方が早くなり良質の薄膜が得られないという問題があった。

【0007】また、一般的な常圧プラズマ処理方法では、特開平6-2149号公報、特開平7-85997号公報等に記載されているように、主に処理槽内部において、固体誘電体等で被覆した平行平板型電極間に被処理体を設置し、処理槽に処理ガスを導入し、電極間に電圧を印加し、発生したプラズマで被処理体を処理する方法が採られている。このような方法によると、被処理体全体を放電空間に置くこととなり、被処理体にダメージを与えることになりやすいという問題があった。

30 【0008】このような問題を解決するものとして、被処理体の特定部分のみにプラズマ処理を行いやすく、しかも被処理物を連続的に処理することができる装置として、先端にプラズマガス吹き出し口を有するリモート型プラズマ処理装置が開発されてきている。例えば、特開平11-251304号公報及び特開平11-260597号公報には、外側電極を備えた筒状の反応管及び反応管の内部に内側電極を具備し、両電極に冷却手段を設け、反応管内部でグロー放電を発生させ、反応管からプラズマジェットを吹き出して被処理体に吹きつけるプラズマ処理装置が開示されている。しかしながら、上記装置においては、交流によって発生したプラズマを利用しているため、高温化するものを冷却するというプロセスを含まざるを得ず、効率が悪く、未だストリーマ放電が起こりやすいという問題を有している。

40 【0009】また、プラズマを発生させる放電空間は単純な一室タイプのものであるので、半導体素子の製造工程におけるCVD法による複合酸化物薄膜の形成、積層薄膜の形成、エッチング処理、アッシング処理等の複雑な処理に十分に対応できないという問題もあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑み、半導体素子の製造等において、大気圧近傍の圧力下で均一なグロー放電プラズマを継続して、安定して発生させ、単一の処理ガスのみならず複数の処理ガスを用いた薄膜形成、エッチング処理、アッシング処理等の工程における複雑な処理にも対応できる放電プラズマ処理装置及びそれを用いた処理方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧条件下で安定した放電状態を実現でき、電極板を3枚以上使用することにより放電空間を2つ以上設ける多段型放電プラズマ処理装置により、簡便に薄膜形成、エッチング処理、アッシング処理等を行うことができることを見出し、本発明を完成させた。

【0012】すなわち、本発明の第1は、3枚以上の電極によって2つ以上の放電空間を形成してなり、前記放電空間を形成する対向電極の対向面の少なくとも一方は固体誘電体で被覆されてなり、前記対向電極間に電界を印加することによって大気圧近傍の圧力下でグロー放電プラズマを発生するようになされた放電プラズマ処理装置である。

【0013】また、本発明の第2の発明は、2つ以上の放電空間毎に独立した処理ガス供給機構を備えてなることを特徴とする第1の発明に記載の放電プラズマ処理装置である。

【0014】また、本発明の第3の発明は、2つ以上の放電空間に異種または同種の処理ガスを流し、それぞれの放電空間を独立な条件で放電させ、励起された放電プラズマガスを混合し、放電空間外に配置された被処理基材に誘導して接触させることを特徴とする第1又は2の発明に記載の放電プラズマ処理装置である。

【0015】また、本発明の第4の発明は、電界が、電圧立ち上がり時間が $10\mu s$ 以下、電界強度が $10\sim 1000kV/cm$ のパルス状の電界であることを特徴とする第1～3のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理装置である。

【0016】また、本発明の第5の発明は、第1～4のいずれかの発明に記載の放電プラズマ処理装置を用いることを特徴とする放電プラズマ処理方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の放電プラズマ処理装置は、大気圧近傍の圧力下で、対向電極間に電界を印加することにより発生する放電プラズマにより処理ガスを励起して被処理基材を処理する常圧放電プラズマ処理装置であって、対向電極の少なくとも一方の対向面は、固体誘電体で被覆され、電極は3枚以上使用して2つ以上の放電空間が設けられ、放電空間を形成する対向電極間

には、好ましくはパルス状の電界が印加されるようになされた多段型放電プラズマ処理装置である。以下、詳細に説明する。

【0018】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ネオン等の特定のガス以外は安定してプラズマ放電状態が保持されずに瞬時にアーク放電状態に移行することが知られているが、パルス化された電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えられる。

【0019】大気圧近傍の圧力下においては、パルス化された電界を印加する方法によって、初めて、ヘリウム等のプラズマ放電状態からアーク放電状態に至る時間が長い成分を含有しない雰囲気において、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0020】なお、本発明の方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わずグロー放電プラズマを発生させることが可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガス雰囲気下の大気圧プラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明のグロー放電プラズマ処理方法によれば、開放系、あるいは、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系での処理が可能となる。

【0021】さらに、大気圧での処理により高密度のプラズマ状態を実現出来るため、連続処理等の半導体素子の製造プロセス等を行う上で大きな意義を有する。

【0022】上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333\times 10^4\sim 10.664\times 10^4Pa$ の圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる $9.331\times 10^4\sim 10.397\times 10^4Pa$ の範囲が好ましい。

【0023】本発明の放電プラズマ処理装置は、3枚以上の対向電極による2つ以上の放電空間を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方は固体誘電体で被覆されている装置である。上記3枚以上の電極のうち、少なくとも1枚が2つの放電空間により共有され、当該電極の表裏面で放電が生じる。プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極との間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間空間である。この固体誘導体と電極との間又は固体誘電体同士の間で励起された処理ガスを被処理基材に吹き付け、被処理基材表面を処理することができる。上記対向電極としては、平行平板電極、ロール電極等の電極を3枚以上使用し、放電空間を2つ以上設けたものである。ただし、本発明の装置においては、一對の電極により形成される1つの放電空間を、直列又は並列に並べることにより複数の放電空間を形成させている装置は除外される。

【0024】例えば、図1に平行平板電極を3枚使用し、放電空間を2つ設けたリモートプラズマ装置の正面

断面図の一例を示し、図2に図1の上面断面図を示し、図3に図1の側面図を示す。この装置においては、ポリテトラフルオロエチレン製のカバー8からなる容器内に平行平板電極1、1'、1"が3枚、それぞれ固体誘電体2、2'、2"によって被覆されて、対向して設置されており、それぞれの電極間の放電空間12及び12'において放電プラズマが発生する。電極1'は放電空間12と12'によって共有されており、その表裏面にプラズマが生じる。容器は、2つの放電空間に処理ガスが導入される2個のガス導入ノズル6、6'とガス排気ノズル7を2個備えている。処理ガスは、ガスAがガス導入ノズル6から、ガスBがガス導入ノズル6'からそれぞれ別々に導入され、放電空間12及び12'に供給され、励起分解され、基材テーブル13上に設置された基材14の表面上に薄膜を形成するか又は表面処理を行い、さらにガス排気ノズル7から排出される。

【0025】3枚の電極1、1'、1"は、シリコンシート又はポリテトラフルオロエチレン製のスペーサー9により、電極間を一定にするように設置され、該スペーサーにより均一なガスが供給されるようになっている。また、サイドシール10は、基材テーブル13とポリテトラフルオロエチレン製容器の空間をシールし、搬送方向と直交する方向へのガスの流出を防ぐようになされている。

【0026】3枚の電極1、1'、1"は、高圧側電源接続端子4、4'及び接地側電源接続端子5に接続されている。さらに、電極1には温調水用配管3が設けられ、該配管に流体を流すことで、電極を冷却し、放電空間を一定に保つことが可能であり、安定的なプラズマを発生することができ、その結果、得られる薄膜の諸物性を一定にするかエッチング処理等のエッチング幅等を一定にすることができる。

【0027】放電空間へ導入される処理ガスは、図1に示すような2つ以上の放電空間毎に独立した供給できる機構であるのが好ましく、処理ガスはプラズマ発生空間に均一に供給されることが好ましい。複数種の処理ガスを用いる場合又は処理ガスと希釈ガスとの混合気体中で処理を行う場合、供給時に不均一になることを避けるような装置の工夫がなされていることが好ましく、特に面積の大きな被処理体に適用する場合や比重差の大きい複数のガスを用いる場合は、不均一になり易いので注意を要する。処理ガスは、供給ノズル6から供給され、上記容器内でスペーサー9及び排気ノズル7により、均一幅広い流れにすることにより、得られる薄膜の厚さを均一にすることができるが、供給ガス導入ノズル6内で幅方向により均一しておくのが好ましい。

【0028】幅方向により均一な流れにするガス導入ノズルとして、例えば、図4に示すノズルが挙げられる。図4において、21はガス導入口であり、22は多孔板であり、23は緩衝板であり、24はガス排出スリット

である。ガスは、導入口21から導入され、矢印方向に流れ、多孔板22の穴を通して混合攪拌され、さらに穴を通過したガスは緩衝板23に衝突し、さらに矢印方向に流れるようにして混合攪拌されスリット24から均一な流れが得られるようになる。

【0029】また、プラズマ放電空間へのガス導入ノズルを図1に示すようなプッシュノズルにすると、チャンパー内の壁面の汚れが減少し好ましい。さらに、排気ノズルは、過反応粒子、余剰ガスを取り除く役目もあり、得られる薄膜の均一化及び不純物混入不良の防止に効果を発揮する。

【0030】上記3枚以上用いる電極の材質としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられるが、本発明では、3枚以上の電極を用いることから、平行平板型が好ましい。

【0031】3枚以上の電極の組み合わせとしては、図1～3に示したように3枚の電極から2つの放電空間を構成する例の他に、例えば、図5～7のような組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0032】図5において、上部の3枚の電極1、1'及び1"により、2つの放電空間を形成し、そこで発生した2種類の励起分解されたガスは混合され、下部の電極1-1及び1-1'間の放電空間でさらに混合励起され基材14上に吹き付けられる。この組み合わせによる方法によれば、より活性の高い混合励起ガスが得られる。

【0033】図6において、3枚の電極1、1'及び1"により、2つの放電空間を形成し、その組み合わせを3つ連ねることにより、また異なった性能を有する励起ガスを得ることができる。特に、放電条件を各放電空間で変更することにより、それぞれの目的にあった薄膜を製造することができる。

【0034】図7において、接地電極1'の形状を逆三角形にすることにより、2つの放電空間からの励起ガスは基材14上でよりはげしく顕著に混合され、異なった性能を有する薄膜を得ることができる。

【0035】図8において、3枚の電極1、1'及び1"により、2つの放電空間を形状し、2つの放電空間からのプラズマガスを移動する基材14に吹き付け連続処理を行い、基材上に連続薄膜を得ることができる。

【0036】上記電極を被覆する固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置される。この際、固体誘電体と設置される側の電極とが密着し、かつ、接する電極

の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすい。

【0037】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生しやすくなる。

【0038】上記固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物、及びこれらの複層化したもの等が挙げられる。

【0039】また、上記固体誘電体は、比誘電率が2以上(25℃環境下、以下同じ)であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18, 500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、例えば、酸化チタニウム5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなるものが好ましい。

【0040】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、0.1~50mmであることが好ましく、より好ましくは5mm以下である。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させ難い。

【0041】また、電源は、電極にパルス電界を印加できるようになされているものであるが、電極毎に接続しても良く、複数電極に一つ接続できる機構にしても良い。電源は、電界、特にパルス電界を印加することにより、大気圧近傍の条件下及び低温下において安定した放電状態を実現することが出来る。このようなパルス電界の詳細については後述する。

【0042】この方法による薄膜形成、エッチング処理、アッシング処理等では、被処理基材は、直接高電界プラズマ空間にさらされることが無く、表面のみにプラズマ状態のガスを運び、処理を行うので電氣的熱的負担が軽減される好ましい方法である。

【0043】また、本発明の放電プラズマ処理装置においては、さらに、被処理基材にパルス状又は高周波電界、連続波、定電界負荷(一定の電圧にするなど)などをかけることで、基材表面にプラズマ状ガスを選択的に誘導し、当該基材表面に高効率でプラズマ内にある活性種をより能動的に処理を行うことができる。

【0044】以下、本発明で好ましく用いるパルス電界について説明する。図9にパルス電圧波形の例を示す。波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。これらは、電圧印加が正負の繰り返しであるもの、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。また、直流が重畳されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。上記のような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0045】上記パルス電界の立ち上がり時間及び立ち下がり時間は、10 μ s以下が好ましい。10 μ sを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を得られにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界は実現しにくい。より好ましくは50ns~1 μ sである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧(絶対値)が連続して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧(絶対値)が連続して減少する時間を指すものとする。

【0046】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の10 μ s以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、例えば本発明の実施例で使用した電源装置では、立ち上がり時間と立ち下がり時間とが同じ時間に設定できる。

【0047】上記パルス電界の電界強度は、10~1000kV/cmであり、好ましくは20~300kV/cmである。電界強度が10kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、1000kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0048】上記パルス電界の周波数は、0.5kHz以上であることが好ましい。0.5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎる。上限は特に限定されないが、常用されている13.56MHz、試験的に使用されている500MHzといった高周波帯でも構わない。負荷との整合のとり易さや取り扱い性を考慮すると、500kHz以下が好ましい。このようなパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0049】また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、200 μ s以下であることが好ましく、より好ましくは3~200 μ sである。200 μ sを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図9中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界におけ

る、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0050】以上の特徴から、本発明の放電プラズマ処理装置を用いる半導体素子の製造における処理において、ガス種類の変更、電界条件の変更、成膜環境を変更すること等により、基板上に、電極形成、層間絶縁膜形成、パシベーション膜形成（保護膜）、Si膜形成等の薄膜形成、また基板のエッチング処理、アッシング処理等が可能となる。

【0051】例えば、電極膜形成用の処理ガスとして、Al、Cu、Si、Ti、Sn等の金属の金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコール化合物等の処理ガス、例えば有機アルミニウム化合物ガス等を用いて金属膜を形成することができる。

【0052】また、層間絶縁膜等の金属酸化物薄膜用としては、金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、アルキル金属化合物等と酸素あるいはアルコールガス等の処理ガスを用いて、 SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 等の金属酸化物薄膜を形成することができる。層間絶縁膜の内の最終絶縁膜であるパシベーション膜用としては、主として窒化珪素膜を形成するガス、例えばシラン系ガスと窒素含有ガス等を用いて Si_3N_4 膜等を形成することができる。

【0053】さらに、Si系膜用ガスとしては、Si-水素系ガス、Si-ハロゲン系ガス、Si-フッ素系ガス、例えば、シラン、ジシラン等を用いアモルファスSi膜、ポリSi膜、Si-C膜等の薄膜が形成され、シラン系ガスに GeH_4 、 AsH_3 、 B_2H_6 等の不純物ガスを混合させることによりアモルファスSi層にP、B、As、Ge等がドーピングされた薄膜を形成することができる。

【0054】経済性及び安全性等の観点から、処理ガスが不活性ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素気体等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明のパルス化された電界を印加する方法によれば、上述のように、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素気体中における安定した処理が可能である。

【0055】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムが大過剰に存在する雰囲気下で処理が行われてきたが、本発明の方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素気体中における安定した処理が可能であり、さらに、これらの分子量の大きい、電子をより多く有するガスの存在下で処理を行うことにより、高密度プラズマ状態を実現し、処理速度を上げることが出来るため、工業上大きな優位性を有する。

【0056】処理ガスの不活性ガスとの混合比は、使用する不活性ガスの種類により適宜決定される。パルス電

界を印加する場合は、任意の混合比の雰囲気下で処理が可能であるが、処理ガスの濃度が高すぎると放電プラズマが発生し難くなるため、処理ガスの濃度が、処理ガスと不活性ガスとの混合ガス中の0.001~10体積%であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.3体積%である。

【0057】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電では、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧に放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより各薄膜に関する半導体素子処理パラメータも調整できる。

【0058】さらに、印加パルス電界の形状及び変調を含む周波数制御により選択励起が可能であり、特定化合物の成膜速度を選択的に向上させたり不純物等の純度制御が可能である。

【0059】特に、電極板を3枚以上使用し、放電空間を2つ以上設けることにより、次のような特徴を挙げることができる。

【0060】幅広ノズル、幅広な電極を用いることにより、幅広で均一な薄膜を一度の処理で形成でき、さらに各放電空間に異種ガスを流すことにより、層状構成を一度の処理で形成できる。

【0061】また、放電空間の1室を前処理用に用い、他の室を成膜用に用いることができる。例えば、第1室の N_2 放電で基板前処理を行い、第2室でシラン系ガスにより SiO_2 膜を形成させることにより、基板上により強固に密着した膜が得られる。

【0062】さらに、危険なガスの組み合わせ、例えば、アンモニアガスとシランガスの混合による予定外の反応の生起に対しては、個別に励起することが可能であり、また、アンモニアガス等からの窒素ラジカルの生成のための特殊な放電条件に対しても、多段の放電条件を組み合わせることにより対応可能となる。

【0063】本発明の方法をマルチチャンバー化することもできる。すなわち、搬送方向に対して、異なるガスや処理条件のプラズマ装置を並べ、各装置で成膜やエッチングや洗浄処理を行うことにより、これらの工程を一括して連続で行うことが可能である。このマルチチャンバー装置中では、本発明のプラズマ処理方法と他の方法を組み合わせてもよい。また、複数組の電極からなる多段式の装置を用いて処理スピードを上げたり、それぞれの段に異なるガスを導入して積層膜を形成したりすることもできる。

【0064】本発明のグロー放電プラズマ処理は、基材を加熱または冷却して行ってもよいが、室温下で充分可能であり、電極自体の温度コントロールを容易に行えるため、従来法の成膜温度より低温下で処理できるところ

に特徴がある。上記グロー放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧、処理ガスの種類および混合気体中の割合等を考慮して適宜決定される。

【0065】さらに、本発明のグロー放電プラズマ処理は、基材表面に電氣的、光学的機能を与えることができ、特に、層間絶縁体及びパシベーション膜等の成膜は、IC回路、太陽電池、液晶ディスプレイのスイッチ等、その他の半導体装置にも適用可能である。

【0066】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0067】実施例1

図1に示す電極3枚を用いた装置において、電極1、1'、1"（平行平板型）として、幅150mm×長さ50mm×厚み20mmのSUS304製の電極を使用し、固体誘電体2として、厚さ1mmに溶射したアルミナで電極の表面を被覆し、放電空間12、12'は2mmの間隔である。また、基材として、シリコンウェハを用い、基材を搬送できるようにし、ガス吹き出し口から基材までの距離は8mmとした。

【0068】TEOS0.15%、O₂15%を窒素により希釈した混合ガスを処理ガスとして使用して、両方の放電空間に供給し、2mm×100mmの吹き出し口から5L/minで、基材温度100℃の条件でガスを基材に吹き付けた。

【0069】電界条件は、パルス立ち上がり速度5μs、ピークピーク電圧20kV_{pp}、95kPa下（大気圧下）として、シリコンウェハ基材上に連続成膜を行ったところ、SiO₂薄膜の生成を確認した。このときの成膜速度は360nm/minであった。また、幅方向に均一性の膜であった。

【0070】比較例1

実施例1と同じ装置を使用し、13.56MHz、200W、Sin波の電界条件で、実施例1のガス条件により、13Paの環境下でSiO₂の成膜を行ったところ、成膜速度は40nm/minであった。

【0071】実施例2

実施例1の装置を使用し、第1番目の放電空間にN₂ガス（ガスA）を5L/min流し、第2番目の放電空間にTEOS0.15%、O₂15%を窒素により希釈した混合ガス（ガスB）を流した。基材のシリコンウェハを第1番目の放電空間側から搬送するようにし、連続処理の中で基材をN₂ガスで前処理を行い、ついでSiO₂成膜を行うようにした。第1番目及び第2番目の放電条件を下記のようにしたところ、実施例1の膜と比較して密着性の向上が確認された。

【0072】第1番目の放電空間のパルス条件：パルス立ち上がり速度5μs、電圧25kV_{pp}、周波数20kHz、95kPa下（大気圧下）

第2番目の放電空間のパルス条件：パルス立ち上がり速度5μs、電圧20kV_{pp}、周波数10kHz、95kPa下（大気圧下）

【0073】実施例3

実施例1の装置を使用し、第1番目の放電空間にNH₃ガス0.1%をN₂で希釈したガス（ガスA）を5L/minで流し、第2番目の放電空間にシランガス0.1%をN₂で希釈したガス（ガスB）を5L/minで流した。基材のシリコンウェハを第2番目の放電空間側から搬送するようにし、第1番目及び第2番目の放電条件を下記のようにしたところ、基材上にa-SiNの成膜を確認した。得られた膜において、N/Si=1.3であった。

【0074】第1番目の放電空間のパルス条件：パルス立ち上がり速度5μs、電圧25kV_{pp}、周波数20kHz、95kPa下（大気圧下）

第2番目の放電空間のパルス条件：パルス立ち上がり速度5μs、電圧15kV_{pp}、周波数10kHz、95kPa下（大気圧下）

【0075】

【発明の効果】本発明の放電プラズマ処理装置によれば、大気圧近傍の圧力下において、ガス雰囲気の種類を問わずに、安定して均一な放電プラズマを発生させることが出来るので、半導体素子に必要な電極、層間絶縁体、パシベーション膜、Si膜等の薄膜の形成、エッチング処理、アッシング処理を容易に行うことができる。

【0076】また、従来法の低圧法に比較し、設備コストを低くすることができ、ヘリウムのような高コストガスの代わりにアルゴン、窒素ガス等の低コストガスが使用できる。さらに、高密度プラズマによる高速処理が可能であるので高速生産性を達成でき、短時間で高いレベルの処理が可能であり、特に、低温での処理が可能であるので、高速連続処理等の工業プロセスを行う上で大きな意義を有する。

【0077】さらに、電極板を3枚以上使用し、2つ以上の放電空間を設けている本発明の装置は、それぞれの放電空間を独立な条件で放電させることができるので、危険性ガスの安全化及び繊細な成膜条件の設定が可能となる。また、2つ以上の放電空間で異種ガスを独立で励起分解でき、層状の薄膜を一度に形成でき、エッチング、アッシングを効率よく行うことができる。

【0078】また、均一なノズルやサイドシール等を採用することにより、幅広均一な基板の処理を容易に行うことができる。

【0079】さらに、危険なガスを処理ガスとして用いる場合も、分解後混合することや、パラレルな条件でガスを励起分解することも容易にできる安価で簡易な放電プラズマ処理装置である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリモート放電プラズマ処理装置の正面

断面図である。

【図2】図1の上面断面図である。

【図3】図1の側面図である。

【図4】ガス導入ノズルの一例の断面斜視図である。

【図5】本発明の電極の組み合わせの一例の図である。

【図6】本発明の電極の組み合わせの一例の図である。

【図7】本発明の電極の組み合わせの一例の図である。

【図8】基材を処理する装置の一例の図である。

【図9】本発明のパルス電界の例を示す電圧波形図である。

【符号の説明】

1、1'、1'' 電極

2、2'、2'' 固体誘電体

3 温調水用配管

4、4' 高圧側電源接続端子

5 接地側電源接続端子

6、6' ガス導入ノズル

7 ガス排気ノズル

8 ポリテトラフルオロエチレン製カバー

9 スペーサー

10 サイドシール

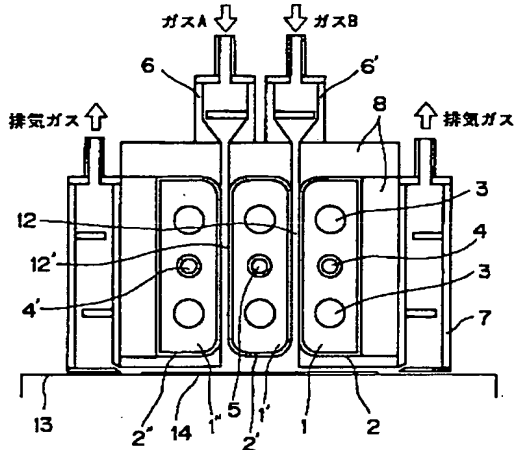
11 電源

10 12、12' 放電空間

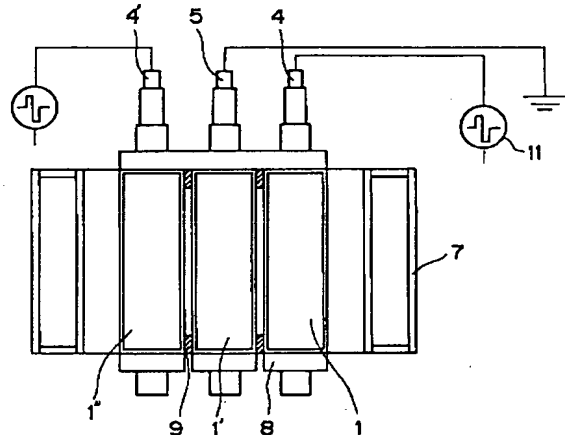
13 基材テーブル

14 基材

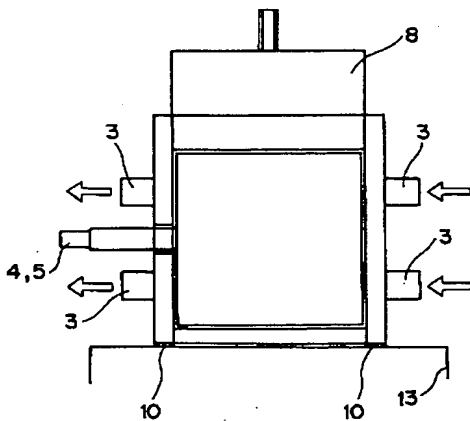
【図1】



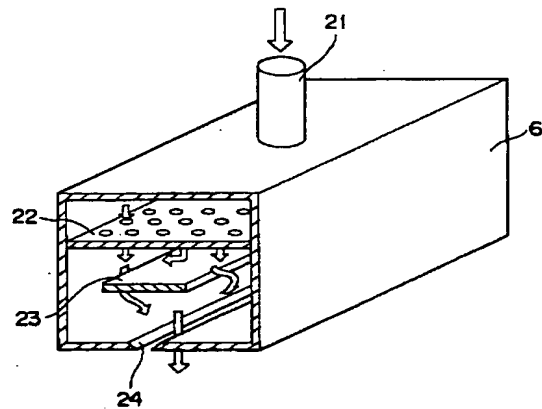
【図2】



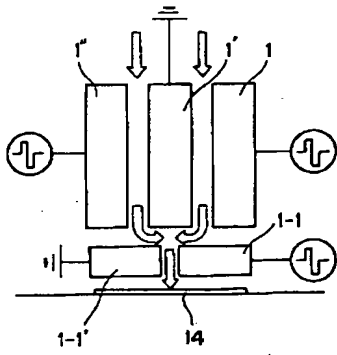
【図3】



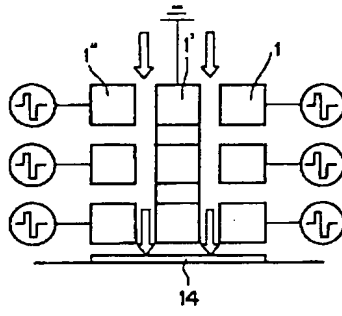
【図4】



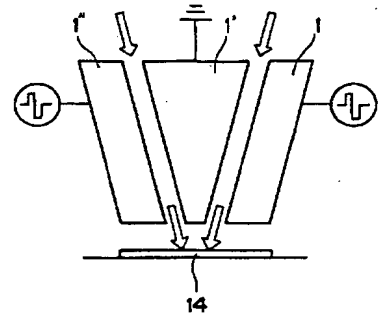
【図 5】



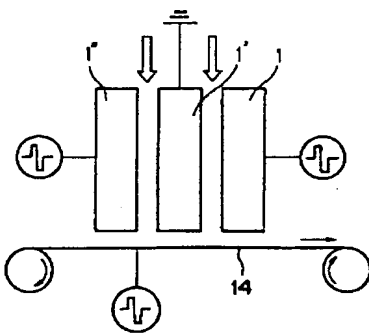
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【図 9】

